Polymer(Korea), Vol. 39, No. 2, pp. 293-299 (2015)
http://dx.doi.org/10.7317/pk.2015.39.2.293

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

고내상 에멀젼 중합에 의한 폴리스티렌/폴리도파민-탄소나노튜브 미세기공 발포체의 제조, 모폴로지 및 전기 전도도

김하승 · 나효열 · 이종헌* · 이성재†

수원대학교 공과대학 신소재공학과, *(주)소닉스시스템

(2014년 7월 9일 접수, 2014년 9월 4일 수정, 2014년 9월 27일 채택)

Preparation, Morphology and Electrical Conductivity of Polystyrene/Polydopamine-Carbon Nanotube Microcellular Foams *via* High Internal Phase Emulsion Polymerization

Haseung Kim, Hyo Yeol Na, Jong Heon Lee*, and Seong Jae Lee†

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea
**Sonix System, Co., Ltd., Business Incubation Center, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea*

(Received July 9, 2014; Revised September 4, 2014; Accepted September 27, 2014)

초록: 전기 전도성을 갖는 발포체를 개발하기 위해 고내상 에멀젼(HIPE) 중합법으로 폴리스티렌(PS)/폴리도파민-탄소나노튜브(PDA-CNT) 미세기공 발포체를 제조하여 발포체의 모폴로지 및 전기 전도도를 고찰하였다. 전도성을 부여하기 위한 나노충전제로 CNT를 사용하였는데 수분산성과 HIPE의 안정성을 향상시키기 위하여 CNT 표면을 친수성인 PDA로 개질한 PDA-CNT를 사용하였다. PDA-CNT는 분산성이 우수하여 첨가량을 높여 HIPE를 구성할 수 있었고 전도성이 향상된 발포체를 제조할 수 있었다. 제조한 미세기공 발포체는 기공이 상호 연결된 구조의 모폴로지를 보여 주었다. PDA-CNT의 함량 증가에 따라 HIPE의 항복응력 및 저장 탄성률은 증가하였고 제조된 발포체의 기공 크기는 작아졌다. 전기적 임계점을 보여주는 PDA-CNT 함량은 대략 0.58 wt%였고 PDA-CNT 함량을 5 wt% 첨가했을 때의 전기 전도도는 10^{-3} S/m를 나타내었다.

Abstract: Conductive microcellular foams consisted of polystrene (PS) and polydopamine-coated carbon nanotube (PDA-CNT) were prepared via high internal phase emulsion (HIPE) polymerization and their morphology and electrical conductivity were investigated. CNT as a conductive nanofiller was modified to PDA-CNT by coating with hydrophilic PDA on the surface of CNT to increase aqueous phase dispersion and emulsion stability. It was possible to prepare the HIPEs having higher PDA-CNT content and the resultant foams having improved conductivity due to its good dispersion. The foams showed the morphology of interconnected cell structure. As PDA-CNT content increased, yield stress and storage modulus increased and cell size reduced. The PDA-CNT content showing electrical percolation threshold was ca. 0.58 wt% and the conductivity at PDA-CNT content of 5 wt% was increased to 10^{-3} S/m.

Keywords: microcellular foam, high internal phase emulsion, electrical conductivity, carbon nanotube, polydopamine.

서 론

고내상 에멀젼(high internal phase emulsion: HIPE)은 분산상의 부피분율이 최대충전 부피분율인 0.74 이상을 차지하는 에멀젼으로, 맞닿은 액적(droplet)은 다면체 형상을 이룬 후 경계면이 점차 파괴되어 액적끼리 서로 연결된 구조를 형성한다.[1,2] HIPE를 구성하는 연속상이 단량체로 된 유상(oil phase)이라면 중합한 다음 분산상인 수상(water phase)을 제거하면 매우 높은 공극률을 지니는 저밀도의 미세기공 발포체(microcellular foam)를 제조할 수 있다. 기존의 고분자 발포체의 경우 외부에서 가스를 주입하거나 내부에서 가스를 발생시켜 제조하고, 기공의 크기가 수백 μm 정도이며 성형에 따라서 배향을 갖는 비등방적인 구조를 가지는 것이 일반적이다. 하지만, HIPE 발포체의 경우 상역전(phase inversion)을 이룬 다음 유화중합을 통해 기공의 크기가 수 μm까지의 작은 경우도 제조가 가능하다. 이러한 미세기공 발포체는 단열재, 절연재, 고분자 분리막, 촉매 및 효소 고정화 담지체,

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjlee@suwon.ac.kr
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

이온교환수지, 약물전달용 재료 및 조직공학용 스캐폴드(scaffold) 등과 같은 다양한 고부가 가치 산업에 적용이 가능하다.[3-8] 또한 유기용매를 사용하지 않고 물을 사용하기 때문에 대류오븐과 같은 건조 장치로 건조가 가능하므로 친환경적이다. 이러한 여러 장점에도 불구하고 전기 전도성 발포체의 개발에 대한 연구는 여전히 미진하다.

다양한 전도성 나노소재 중 탄소나노튜브(carbon nanotube: CNT)는 기존 소재의 한계를 뛰어넘을 소재로 각광받고 있다. 튜브 형태이므로 일반적인 분말 형태의 소재보다 기계적, 물리적, 전기적, 열적, 화학적 특성이 우수하여 전자정보통신, 디스플레이, 고기능성 복합재료, 환경 및 에너지, 의료 및 보건 등 시스템 및 나노기술 분야 전반에 걸쳐서 적용이 가능하며 많은 연구가 진행되고 있다.[9,10] 또한 CNT는 섬유상 재료에서 나타나는 특징인 종횡비(aspect ratio)가 클수록 전기전도도와 열전도도가 증가하는 특성을 나타내므로 소량의 첨가에도 우수한 전도성을 부여할 수 있다. 하지만, CNT는 흑연판 사이의 탄소원자간 상호작용과 유사하게 나노튜브간의 강한 van der Waals 힘에 의해 다발이나 응집체 형태로 존재하므로 전기적, 기계적 물성이 향상된 복합체를 제조할 때 3차원적 네트워크 구조의 형성이 방해되어 고부가가치를 부여하기 어렵다.[11] 이에 CNT의 뭉침을 방지하기 위하여 강한 기계적 교반이나 초음파를 부과하기도 하고, 용매와 분산용 계면활성제를 이용하여 분산하거나 분산 매질과 친화성을 갖도록 CNT 표면을 개질시키기도 한다.[12-14] HIPE 제조의 경우에는 CNT를 미처리 혹은 산처리한 상태로 수상에 도입하거나 유기 작용기로 표면을 개질시켜 유상에 도입할 수 있다. 산처리 및 유기 개질한 CNT의 경우 CNT의 절단 혹은 절연성 유기물 도포 등에 의해 CNT의 고유물성(intrinsic properties)이 악화되어 전기 전도도 향상에 제약을 받을 수 있다.[15-17]

도파민(dopamine)은 잘 알려진 신경전달물질로서 넓은 범위의 동, 식물에 포함되어 있으며 이를 중합한 폴리도파민(PDA)은 환경적으로 안정하며 생체 적합성이 우수하고 물에 높은 분산성을 가지고 있어 유기나 무기물 등 다양한 기질에 코팅이 용이한 것으로 밝혀졌다.[18,19] 또한 다양한 물질의 표면에 작용기를 부여할 수 있는 것으로 알려져 있다.[20,21] PDA는 상온에서 알칼리 조건으로 매우 쉽게 자가중합(self-polymerization)이 가능하며 24시간 중합 후에 대략 100 nm의 코팅층이 형성되는데 코팅층의 두께는 도파민의 농도 조절로 제어가 가능하다. 이러한 PDA의 장점을 사용하여 CNT를 개질하면 친수성이 되므로 수상에 분산시켜 HIPE에 적용할 수 있다.[22,23] 이를 중합한 미세기공 발포체는 CNT의 구조가 파괴되지 않으므로 전기 전도도 및 열전도도 등의 고유물성을 유지할 수 있다.

본 연구에서는 전도성 나노충전제로 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 사용하여 연속상인 유상과 분산상인 수상으로 이루어진 HIPE를 구성한 다음 이를 중합하여 전도성 미세기공 발포체를 제조하였다. MWCNT는 도파민 코팅과 중합을 통해 친수성인 PDA로 개질한 후 수상에 첨가하여 발포체를 제조하였고, PDA로 개질한 MWCNT(PDA-CNT)의 함량에 따른 발포체의 모폴로지 및 전기 전도도의 변화를 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 유상을 구성하는 시약으로 스티렌(styrene, Samchun Chemical)은 감압 증류로, divinylbenzene(DVB, Aldrich)은 10% NaOH 수용액과 증류수로 정제한 후 사용하였고, 유화제(emulsifier)는 sorbitan monooleate(SMO, Aldrich)를 사용하였다. 수상을 구성하는 시약으로 분산매질로는 탈이온수(deionized water), 반응 개시제는 potassium persulfate (KPS)를 사용하였다. HIPE 제조시 사용한 MWCNT(raw-CNT)는 NC 7000(Nanocyl)을 사용하였다. CNT에 도파민을 코팅하기 위해 dopamine hydrochloride(Aldrich)와 tris(hydroxymethyl) aminomethane(Tris, Acros Organics)을 사용하였다. HIPE 제조를 위해 pitched blade impeller가 부착된 기계식 교반기를 사용하였다.

PDA-CNT의 제조. CNT를 수상에 분산시키기 위해 다음의 과정을 거쳐 친수성의 PDA-CNT를 제조하였다. 500 mL 비커에 탈이온수 300 mL와 raw-CNT 1.2 g을 넣고 초음파 분산을 20 W 강도로 30분간 처리하여 CNT 분산액을 제조하였고 여기에 4 g/L 농도의 dopamine hydrochloride를 넣고 추가로 초음파 분산을 30분간 처리하였다. 구성된 CNT-dopamine 분산액에 Tris 10 mM을 넣고 24시간 동안 상온에서 자력 교반하여 도파민의 자가중합을 유도하였다. 생성물에서 미반응물을 제거하기 위해 유리여과 깔때기에 분산액을 넣고 증류수로 세척하였다. 세척 후 PDA-CNT는 50 °C에서 24시간 동안 진공 건조하였다. Figure 1은 PDA-CNT의 제조과정을 개략적으로 나타낸 것이다.

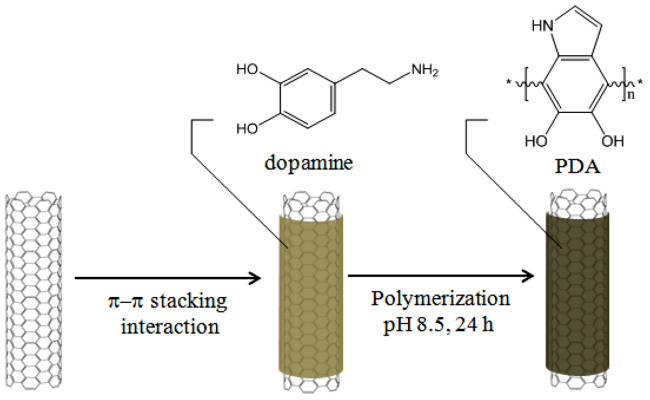

Figure 1. Preparation procedure of polydopamine-coated CNT (PDA-CNT).

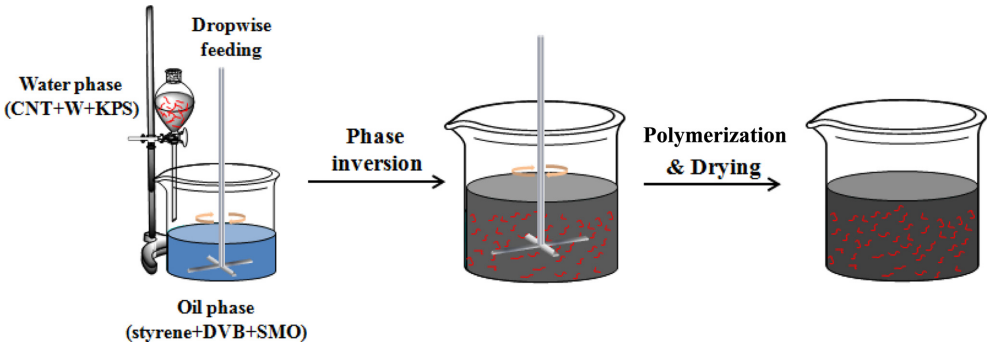

Figure 2. Schematic procedure for the preparation of microcellular foam *via* HIPE polymerization.

HIPE 및 미세기공 발포체의 제조. HIPE의 제조 순서를 Figure 2에 나타내었다. HIPE 제조를 위해 정제된 스티렌 11.2 g, DVB 3.8 g, SMO를 혼합하여 유상을 구성하였고, 탈이온수 150 g에 PDA-CNT를 첨가하여 초음파 분산을 10 W에서 1시간 동안 처리하여 수상을 구성하였다. 모든 실험에서 PDA-CNT의 양은 단량체에 대한 wt%로 정하였다. KPS는 PDA-CNT 분산액에 첨가하여 자력 교반으로 30분간 용해하였다. 유상과 수상은 첨가되는 PDA-CNT를 제외하고 각각 15, 150 g으로 구성되며 모든 실험에서 SMO와 KPS는 각각 3.43과 0.4 g으로 고정하였고, HIPE 제조를 위한 교반속도는 500 rpm으로 동일하게 유지하였다. HIPE 제조는 교반을 겪고 있는 유상액에 수상액의 총량 중 1/5 정도를 먼저 투입하여 상역전이 발생하는 것을 확인한 다음, 수상액을 한 방울씩 연속적으로 투여하며 W/O(water-in-oil) 미세 구조상을 형성시켰다. W/O 구조의 HIPE는 밀봉한 후 60 ℃에서 48시간 중합하였고 건조과정을 거쳐 미세기공 발포체를 얻었다.

특성 분석 및 측정. CNT의 도파민 코팅 과정에서 생성된 작용기의 확인은 적외선 분광계(FTIR: Spectrum Two, Perkin Elmer), 코팅 정도의 확인은 열중량 분석기(TGA: STA 409, Netzsch), HIPE의 유변물성은 레오미터(MCR 300, Anton paar)를 사용하여 25 ℃에서 분석하였다. 미세기공 발포체의 모폴로지 및 기공의 크기는 SEM(JSM 6700F, Jeol)으로 관찰하였고, 전기적 특성은 picoammeter(Keithley 6487)와 디지털 멀티미터(Fluke 189)를 사용하여 저항을 측정하였다. 분석 시편은 발포체를 2-3 mm 두께의 평판 형태로 제작한 후 실버 페이스트(Elcoat P-100, CANS)를 도포하여 전극을 부여한 후 측정하였다. 측정한 저항을 바탕으로 식 (1)을 이용하여 전기 전도도로 환산하였다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{d}{RS} \tag{1}$$

여기서, σ는 전기 전도도, ρ는 비저항(electrical resistivity), R은 전기 저항(electrical resistance), d와 S는 시편의 두께 및 단면적을 의미한다.

결과 및 토론

CNT의 도파민 코팅에 대한 특성 분석. CNT와 도파민 단량체는 모두 π 전자를 지니므로 방향족 도파민과 CNT의 sp^2 탄소 사이에 작용하는 강한 π–π stacking 인력에 의해 CNT 표면에 도파민 분자가 흡착된 후 *in situ* 중합에 의해 균질하게 코팅된다.[22] Figure 3은 raw-CNT, PDA-CNT 및 PDA에 대한 FTIR 분석 결과이다. PDA-CNT는 raw-CNT에서 나타나지 않은 3420 cm^{-1}에서 OH 결합, 1624 cm^{-1}에서 aromatic C=C 결합, 1093 cm^{-1}에서 C-N 결합의 특성 피크를 보이고 있다.[21,22] 이는 PDA의 특성 피크인 OH, aromatic C=C, C-N의 값과 거의 일치하고 있다. 이 분석으로 CNT의 표면에 도파민이 흡착된 후 중합반응을 거쳐 PDA로 코팅된 PDA-CNT가 제조된 것을 확인하였다. Figure 4는 CNT 표면에 도파민의 코팅 정도를 확인하기 위한 TGA 분석 결과이다. raw-CNT와 PDA-CNT를 600 ℃까지 측정한 결과 raw-CNT에서는 질량 감소가 나타나지 않지만 PDA-CNT의 경우 질량이 서서

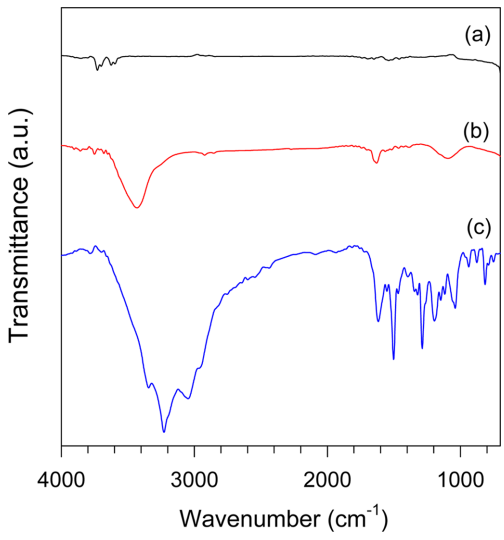

Figure 3. FTIR spectra: (a) raw-CNT; (b) PDA-CNT; (c) PDA.

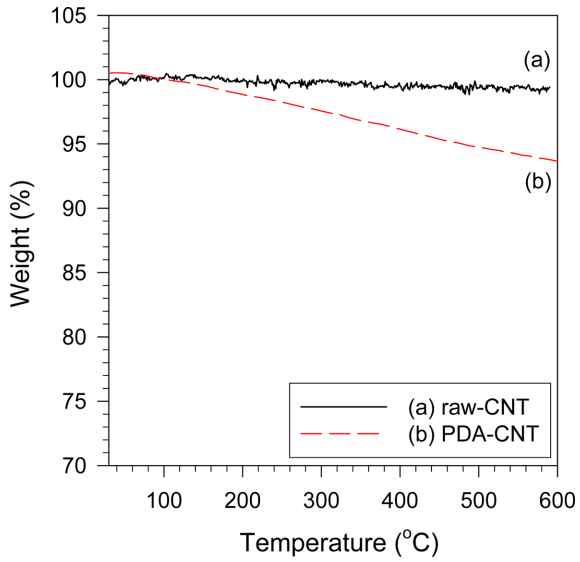

Figure 4. TGA curves of CNTs: (a) raw-CNT; (b) PDA-CNT.

히 감소하여 600 °C에서 약 7 wt% 정도의 질량 감소를 나타내었다. 문헌에 의하면 PDA는 600°C에서 35 wt% 정도의 질량 감소가 나타난다고 보고하고 있다.[24,25] 이를 기초로 본 연구에서 제조한 PDA-CNT에서 PDA가 차지하는 질량은 20%인 것으로 추정하였다.

미세기공 발포체의 모폴로지. HIPE에 CNT를 도입하는 방법에는 유상에 첨가하는 방법과 수상에 첨가하는 방법이 있다. 선행연구에서 고찰한 바와 같이[26] 미처리 상태인 raw-CNT를 수상에 분산시켜 제조하는 방법은 분산성 향상을 위해 첨가하는 계면활성제가 에멀젼의 계면을 불안정하게 하므로 raw-CNT의 함량 증가에 한계가 있다. CNT를 유상에 첨가하여 제조하는 방법은 raw-CNT의 표면을 유기 작용기로 개질하여 분산시키는 방법을 사용한다. 이 경우 유상 내에 개질된 CNT의 함량을 높여도 안정적인 에멀젼을 구성할 수 있다는 장점이 있으나 수상에 첨가하는 방법에 비해 전기 전도성 향상이 그다지 크지 않다는 단점이 존재한다. 수상에 CNT를 분산시켜 제조한 발포체의 경우 액적 속의 CNT가 건조되면서 기공의 표면으로 이동하여 2차원적인 네트워크 구조를 형성하는 반면, 유상에 분산시켜 제조한 발포체의 경우 CNT가 고분자 매트릭스 내에서 3차원적으로 분산되므로 네트워크를 형성하기 위해서는 많은 함량이 요구된다.[26] 이에 전도성 향상에 효과가 우수한 수상 분산 방법을 선택하였고 에멀젼의 안정성에 문제가 발생하는 계면활성제를 첨가하지

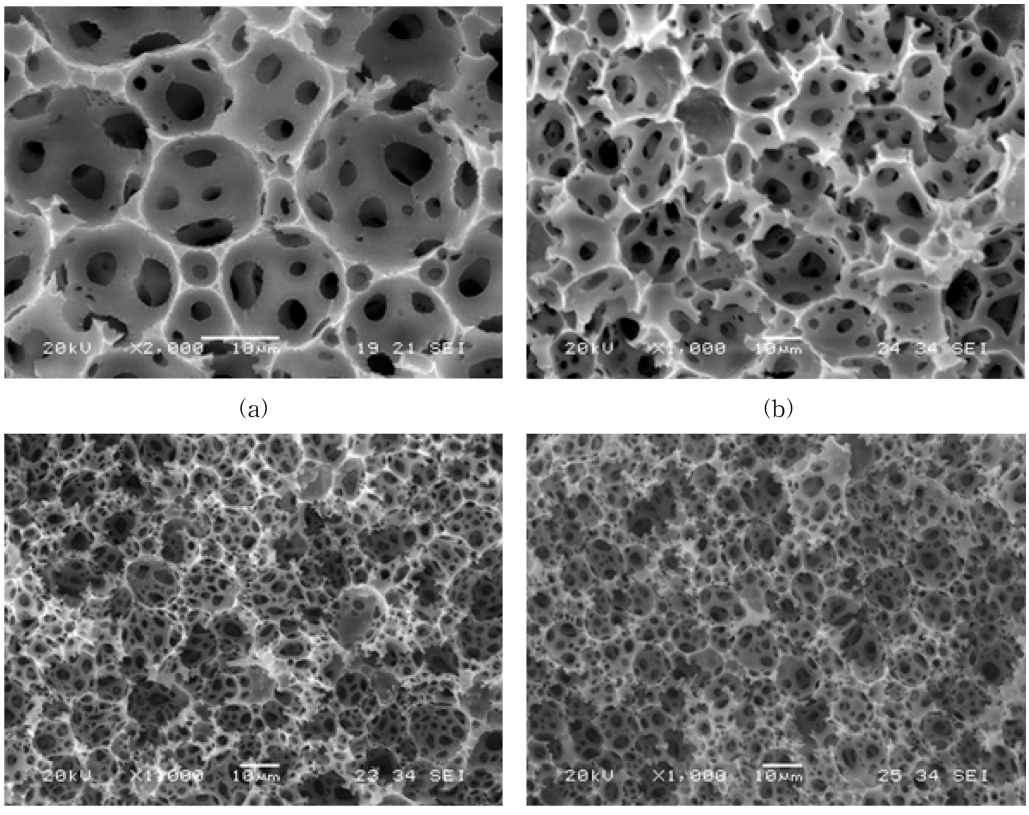

Figure 5. SEM images of microcellular foams depending on PDA-CNT content (Note that the scale bar of (a) is different from the others.): (a) 0 wt%; (b) 1 wt%; (c) 3 wt%; (d) 5 wt%.

않고 친수성인 PDA-CNT를 사용하였다. 이 방법은 PDA-CNT의 함량을 높여도 안정적인 에멀젼을 형성할 수 있어 전도성 확보에 유리하다.

HIPE 중합법으로 제조된 미세기공 발포체의 물성은 분산된 PDA-CNT의 분산 정도와 함량에 의해 영향을 받는다. 또한 미세기공 발포체의 기공 크기는, 즉 HIPE의 액적 크기는, 연속상 점도에 대한 분산상 점도의 비로 정의되는 점도비(viscosity ratio)와 계면장력에 의해 결정된다. HIPE를 제조할 때 임펠러 회전에 의한 흐름을 단순 전단 흐름으로 가정하면, 점도비가 1보다 작은 경우에는 점도비가 증가할수록 액적의 크기가 작아지고, 1보다 큰 경우에는 점도비가 증가할수록 기공의 크기가 급격히 커지며 4 이상이 되면 액적으로 존재하기 어려울 것으로 예상할 수 있다.[27] Figure 5는 PDA-CNT의 함량 변화에 따른 미세기공 발포체의 SEM 사진이다. 각 기공은 인접한 기공과 상호 연결된 열린 기공(interconnected open cell) 모폴로지를 나타내고 있다. SEM 사진에 나타난 바와 같이 함량이 0, 1, 3, 5 wt%으로 증가함에 따라 평균 기공의 크기는 각각 20, 19, 13, 10 μm로 작아지는 경향을 보였다. 본 연구에서 분산상인 수상은 탈이온수이며 연속상인 유상은 스티렌과 DVB로 구성된 단량체이다. 이 경우 HIPE의 점도비는 1 근처이나 점도가 높은 친유성 유화제인 SMO (HLB=4.3)가 첨가되어 있으므로 유상의 점도 증가가 수상의 점도 증가보다 훨씬 크게 되어 결과적으로 점도비는 1보다 작게 된다. HLB는 hydrophilic lipophilic balance로 0~20까지의 값을 갖는데 0에 가까울수록 친유성에, 20에 가까울수록 친수성이 강하다는 의미를 갖는다. 따라서 수상에 PDA-CNT를 첨가할수록 점도비가 조금씩 증가하게 되므로 결과적으로 액적의 크기는 조금씩 작아지는 것으로 판단된다. 여기서 PDA-CNT의 함량은 단량체에 대한 비율이므로 5 wt% 첨가한 경우라도 수상 기준으로는 0.5 wt% 첨가한 상태에 해당하므로 수상의 점도는 약간 증가하는 것으로 추론하였다. 또한 단일벽 CNT를 첨가하여 제조한 Pickering HIPE 발포체의 경우 CNT 농도가 증가함에 따라 기공의 크기가 작아지는 것으로 보고하고 있으므로,[28] 마찬가지로 수상과 유상의 계면에 PDA-CNT가 존재하고 양이 증가한다면 계면장력을 감소시켜 액적의 크기를 작게 하는 효과를 줄 것으로 판단된다.

HIPE의 유변물성. 미세기공 발포체의 기공 크기는 HIPE의 액적 크기에 해당하므로 PDA-CNT의 함량 변화에 따른 HIPE의 유변물성을 고찰하여 발포체의 기공 크기와의 상관관계를 알아보았다. Figure 6은 HIPE의 전단응력에 따른 전단점도에 대한 그래프로 응력이 증가함에 따라 에멀젼의 점도는 일정하게 유지되다가 급격히 떨어진 다음 계속 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 에멀젼의 점탄성과 연관된 것으로 부과한 응력이 작은 경우에는 에멀젼의 탄성이 응력을 견뎌 변형이 일어나지 않으므로 점도가 일정하게 유지되지만 특정 응력 이상이 되면 에멀젼이 견디는 탄성 범위

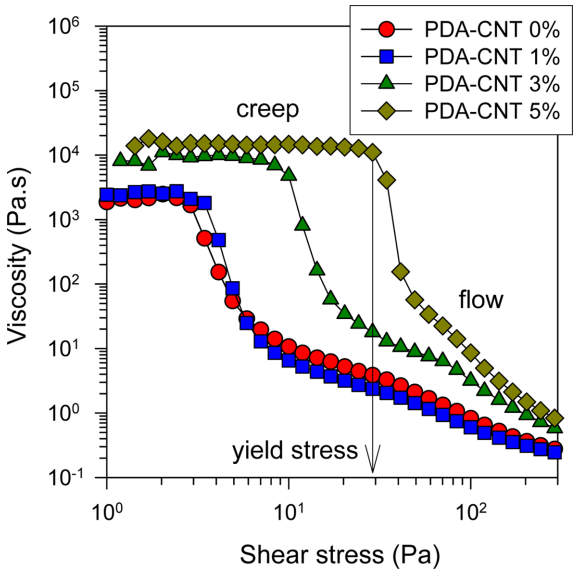

Figure 6. Effect of PDA-CNT content on viscosities of HIPEs as a function of shear stress.

를 벗어나므로 에멀젼의 구조가 파괴되면서 점도가 급격히 떨어진 다음 유동이 일어나므로 점도가 점차 감소하게 된다. 여기서 점도가 급격히 떨어지는 지점은 탄성변형에서 소성변형으로 바뀌는 지점으로 이때의 응력이 항복응력(yield stress)이다. PDA-CNT를 5 wt% 첨가한 HIPE의 항복응력은 Figure 6에서 표시한 바와 같이 대략 30 Pa로 둘 수 있으며 같은 방법으로 0, 1, 3 wt% 첨가한 HIPE의 항복응력은 각각 3, 4, 10 Pa로 추정할 수 있다. 즉, PDA-CNT 함량이 증가할수록 HIPE의 탄성이 점차 증가하여 고체적 특성(solid-like)으로 바뀌고 있음을 의미한다.

Figure 7은 PDA-CNT 함량에 따른 HIPE의 유변물성을 진동전단(oscillatory shear) 양식으로 측정한 변형률 대역별 시험(strain sweep)과 주파수 대역별 시험(frequency sweep)에 대한 결과이다. Figure 7(a)은 주파수가 1 rad/s일 때 변형률에 따른 저장 탄성률 그래프로 PDA-CNT 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률이 증가하고 있으며 또한 저장 탄성률이 일정한 구간이, 즉 선형점탄성 구간(linear viscoelastic region)이, 증가하고 있다. Figure 7(b)는 변형률이 0.03일 때 주파수에 따른 저장 탄성률 그래프로 PDA-CNT 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률이 증가하고 있다. 일반적으로 액체적 특성(liquid-like)을 나타내는 물질은 주파수 증가에 따라 저장 탄성률은 증가하는데 반해 젤이나 네트워크 구조의 물질은 주파수가 증가해도 저장 탄성률이 일정한 값을 나타낸다. 여기서도 HIPE의 특성 변화를 관찰할 수 있는데 PDA-CNT 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률이 일정한 구간, 즉 고체적 특성을 나타내는 구간이 증가하고 있다.

Figure 6과 7의 HIPE의 유변물성 결과로부터 액적의 크기

를 예측할 수 있다. 에멀젼의 액적의 크기는 측정하기 어려우므로 발포체의 기공 크기를 액적의 크기로 두고 해석할 수 있다. HIPE와 같은 고농도 에멀젼의 액적 크기에 따른 항복응력 τ_0와 저장 탄성률 G는 Princen과 Kiss가 제안한 다음의 경험식으로 예측할 수 있다.[29]

$$\tau_0 \cong \frac{\gamma}{r}\phi^{1/3}(-0.080-0.114\log(1-\phi)) \quad (2)$$

$$G \cong 1.769\frac{\sigma}{r}\phi^{1/3}(\phi-0.712) \quad (3)$$

여기서, γ는 계면장력, ϕ는 수상의 부피분율, r은 액적의 반지름을 나타낸다. 본 연구에서의 HIPE는 수상의 질량분율이 대략 0.9 근처이므로 부피분율도 거의 일정하다고 둘 수 있고 계면장력에 큰 변화가 없다면 항복응력과 저장 탄성률은 액적 크기에 반비례한다고 볼 수 있다. Figure 6과 7의 유변물성 결과는 PDA-CNT의 함량이 증가함에 따라 액적이 작아지는 경향을 잘 설명해 주고 있다.

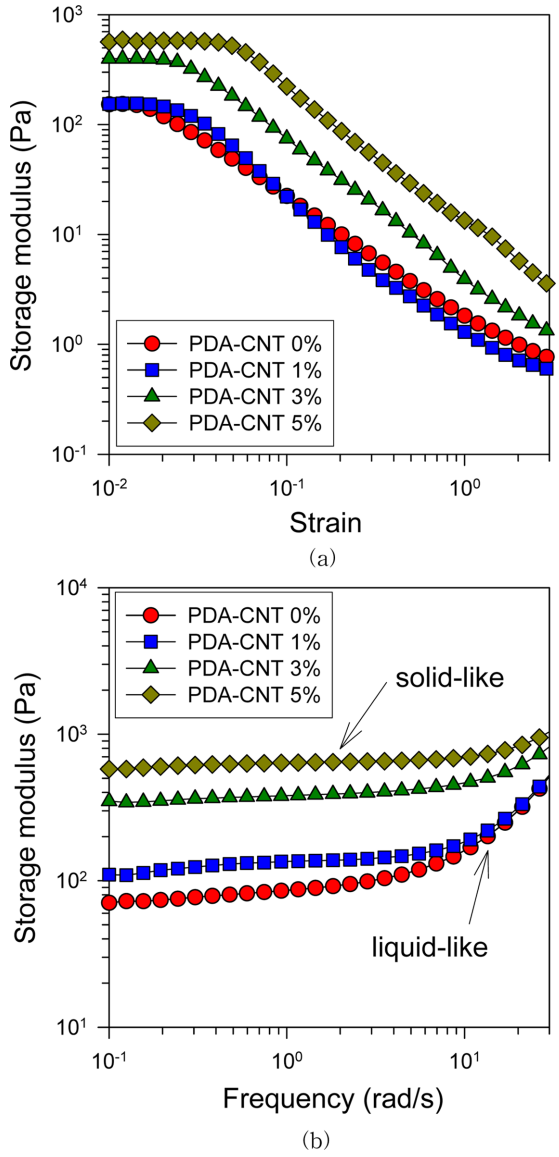

Figure 7. Effect of PDA-CNT content on storage moduli of HIPEs: (a) strain sweep; (b) frequency sweep.

미세기공 발포체의 전기 전도도. PDA-CNT 함량에 따른 발포체의 전기 전도도 변화를 Figure 8에 나타내었다. 전도성 나노충전제인 PDA-CNT 첨가에 따른 PS의 전기 전도도 변화를 보면 첨가량이 적은 초기에는 절연성 PS의 전기 전도도와 별다른 차이가 없다가 특정 함량 이후부터 전기 전도도가 급격히 증가하고 계속 함량을 증가시키면 완만하게 증가하다가 점차 증가폭이 둔화되는 개형을 보이고 있다. 전기 전도도가 급격하게 변화하기 시작하는 지점은 PDA-CNT가 발포체 내에서 네트워크 구조를 형성하여 전기가 흐르기 시작하는 전기적 임계점(percolation threshold)으로 볼 수 있다. 전기적 임계점 이하의 함량에서는 네트워크가 형성되지 않아 매트릭스인 PS의 전기 전도도와 큰 차이가 없지만 임계점 이상의 함량에서는 형성된 네트워크 구조를 통해 전기가 흐를 수 있는 상태가 된다. 전기적 임계점은 다음의 멱수법칙(power law) 관계식을 이용하여 구할 수 있다.[30]

$$\sigma \propto (m-m_c)^b \quad (4)$$

여기서, b는 임계지수, m_c는 임계점에서의 중량분율, m은 첨가한 PDA-CNT의 중량분율이다. 식 (4)를 이용하여 PDA-CNT의 전기적 임계점을 구한 결과 0.58 wt%로 나타났다. 전

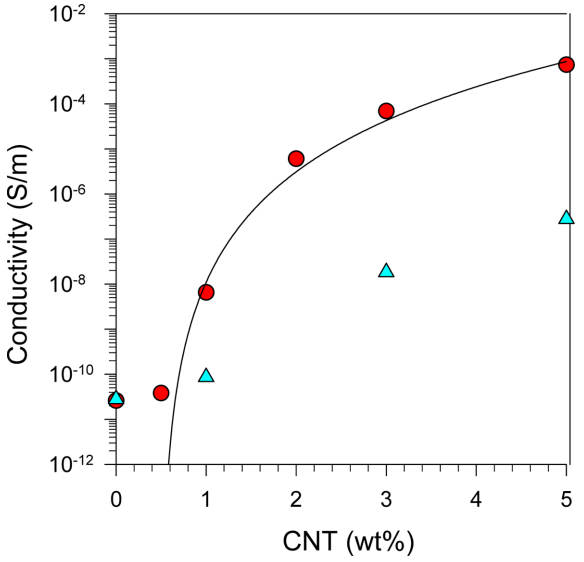

Figure 8. Electrical conductivity of PS/PDA-CNT microcellular foams as a function of PDA-CNT content. Solid line represents a power law relation shown in equation (4). The triangles taken from ref. 26 represent the electrical conductivity of PS/amide-CNT microcellular foams as a function of amide-CNT content.

기적 임계점 이후의 함량에서는 급격하게 전도도가 증가하여 PDA-CNT 함량이 5 wt%에서는 10^{-3} S/m에 해당하는 전기 전도도를 나타내었다. 앞서 발표한[26] raw-CNT를 첨가한 방식에서는 수축된 형상의 발포체가 얻어졌으며 CNT 함량이 1.5 wt%를 초과한 경우 발포체 제조 자체가 어려웠다. 반면, PDA-CNT를 활용한 미세기공 발포체는 5 wt% 이상을 첨가한 경우에도 수축이 없는 안정적인 형상을 얻을 수 있었고, 유기 개질한 CNT를 유상 첨가 방식으로 제조한 발포체에 비해서는 높은 전기 전도도를 얻을 수 있었다.

결 론

HIPE 중합법으로 제조되는 미세기공 발포체에 전기 전도성을 부여하기 위해 전도성 나노충전제인 CNT를 적용하였다. 본 연구에서는 CNT를 에멀젼의 수상에 도입하였는데 CNT에 친수성을 부여하기 위해 PDA로 개질한 PDA-CNT를 활용하였다. PDA-CNT를 첨가하여 제조한 발포체는 안정적인 모폴로지를 유지하였고 함량이 증가함에 따라 기공의 크기가 작아졌다. PDA-CNT 함량에 따른 기공 크기의 변화는 HIPE의 유변물성 분석을 통한 항복응력과 저장 탄성률 변화로 설명할 수 있었다. 본 연구에서 제조한 미세기공 발포체의 전기적 임계점을 보여주는 PDA-CNT의 함량은 대략 0.58 wt%로 나타났다. PDA-CNT를 활용한 미세기공 발포체는 raw-CNT로 제조한 발포체에 비해 CNT 함량을 높일 수 있었고, 유상 첨가 방식보다 높은 전기 전도도를 보여 주었다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업(No. 2011-0011180) 및 중소기업청에서 지원하는 2013년도 산학연공동기술개발사업(No. C0124737)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. N. R. Cameron, P. Krajnc, and M. S. Silverstein, "Colloidal Templating", in *Porous Polymers*, M. S. Silverstein, N. R. Cameron, and M. A. Hillmyer, Editors, John Wileys & Sons, Inc., Hoboken, Chap. 4, p. 120 (2011).
2. N. R. Cameron, *Polymer*, **46**, 1439 (2005).
3. Z. Bhumgara, *Filtr. Separat.*, **32**, 245 (1995).
4. P. Krajnc, D. Stefanec, J. F. Brown, and N. R. Cameron, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 296 (2005).
5. E. Ruckenstein and X. B. Wang, *Biotechnol. Bioeng.*, **44**, 79 (1994).
6. S. J. Pierre, J. C. Thies, A. Dureault, N. R. Cameron, J. C. M. van Hest, N. Carette, T. Michon, and R. Weberskirch, *Adv. Mater.*, **18**, 1822 (2006).
7. R. J. Wakeman, Z. G. Bhumgara, and G. Akay, *Chem. Eng. J.*, **70**, 133 (1998).
8. M. A. Bokhari, G. Akay, S. G. Zhang, and M. A. Birch, *Biomaterials*, **26**, 5198 (2005).
9. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
10. M. M. J. Treacy, T. W. Ebessen, and J. M. Gibson, *Nature*, **381**, 678 (1996).
11. J. I. Lee and H. T. Jung, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 7 (2008).
12. Z. Yao, N. Braidy, G. A. Botton, and A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16015 (2003).
13. J. Y. Shin, T. Premkumar, and K. E. Geckeler, *Chem. Eur. J.*, **14**, 6044 (2008).
14. S. Bose, R. A. Khare, and P. Moldenaers, *Polymer*, **51**, 975 (2010).
15. C. A. Martin, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and M. S. P. Shaffer, *Polymer*, **46**, 877 (2005).
16. A. B. Sulong, C. H. Azhari, R. Zulkifli, M. R. Othman, and J. Park, *Eur. J. Sci. Res.*, **33**, 295 (2009).
17. Y. Wang, J. Wu, and F. Wei, *Carbon*, **41**, 2939 (2003).
18. A. Postma, Y. Yan, Y. Wang, A. N. Zelikin, E. Tjipto, and F. Caruso, *Chem. Mater.,* **21**, 3042 (2009).
19. Y. Liao, B. Cao, W. C. Wang, L. Zhang, D. Wu, and R. Jin, *Appl. Surface Sci.*, **255**, 8207 (2009).
20. H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, and P. B. Messersmith, *Science*, **318**, 426 (2007).
21. F. Yu, S. Chen, Y. Chen, H. Li. L. Yang, Y. Chen, and Y. Yin, *J. Mol. Struct.*, **982**, 152 (2010).
22. C. Shi, C. Deng, X. Zhang, and P. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 7770 (2013).
23. Y. Jiang, Y. Lu, L. Zhang, L. Liu, Y. Dai, and W. Wang, *J. Nanopart. Res.*, **14**, 938 (2012).
24. S. Chen, Y. CaO, and J. Feng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 349 (2014).
25. W. Lee, J. U. Lee, B. M. Jung, J. H. Byun, J. W. Yi, S. B. Lee, and B. S. Kim, *Carbon*, **65**, 296 (2013).
26. W. J. Noh, M. H. Kang, and S. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **36**, 579 (2012).
27. H. P. Grace, *Chem. Eng. Commun.*, **14**, 225 (1982).
28. M. C. Hermant, B. Klumperman, and C. E. Koning, *Chem. Commun.*, 2738 (2009).
29. H. M. Princen and A. D. Kiss, *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 176 (1989).
30. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer,* **47**, 480 (2006).